GUEZOURI Aek – lycée Maraval - Oran

ما يجب أن أعرفه حتى أقول : إني استوعبت هذا الدرس

1 – يجب أن أعرف أن الهدف من المعايرة حمض – أساس هو إيجاد التركيز المولي لحمض أو أساس سواء كان قويا أو ضعيفا ومتابعة مراحل هذه المعايرة .

2 – يجب أن أعرف أن المعايرة تتمّ بواسطة حمض قوي أو أساس قوي .

3 – يجب أن أعرف أن ثابت توازن جملة ناتجة عن مزيج حمض مع أساس يتعلق بثابتي الحموضة للثنائيتين الخاصتين بهذا الحمض وهذا الأساس .

4 – يجب أن أعرف كيف أنجز عملية المعايرة ، بما في ذلك اختيار الأدوات المخبرية اللازمة وكيفية تحضير المحاليل .

5 – يجب أن أعرف أن تفاعل المعايرة يجب أن يكون تاما .

6 – يجب أن أكون متمكنا من مناقشة مختلف أجزاء بيان المعايرة ، وأعرف كيف أحدّد نقطة التكافؤ .

7 – يجب أن أعرف كيفية حساب نسبة التقدم النهائي في تفاعل معايرة .

8 – يجب أن أعرف كيفية اختيار الكاشف الملون المناسب للمعايرة .

ملخص الدرس

1 – ثابت توازن تفاعل حمض – أساس

لتكن الثنائيتان المتفاعلتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 .

$A_{1(aq)} + B_{2(aq)} = B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$. ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = \dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$

2 – التفاعل حمض – أساس

نعتبر التفاعل حمض – أساس تاما إذا كانت النسبة $\dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}} > 10^4$ ، أو $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$

2 – 1 - حمض قوي مع أساس قوي : مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع (Na^+, OH^-)

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

معادلة التفاعل هي : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = 2H_2O_{(l)}$

ثابت التوازن هو : $K = \dfrac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \dfrac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$

نعتبر هذا التفاعل تاما لأن $K > 10^4$.

2 – 2 - أساس قوي مع حمض ضعيف : مثلا (Na^+, OH^-) مع CH_3COOH

معادلة التفاعل هي : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابت التوازن هو : $K = \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} = \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} \times \dfrac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \dfrac{K_A}{K_e}$

2 – 3 - حمض قوي مع أساس ضعيف : مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع NH_3

معادلة التفاعل هي : $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابت التوازن هو : $K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{1}{K_A}$

2 – 4 - حمض ضعيف مع أساس ضعيف : مثلا $HCOOH$ مع (CH_3COO^-, Na^+)

معادلة التفاعل هي : $HCOOH_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$

ثابت التوازن هو : $K = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$

3 - المعايرة حمض – أساس

3 – 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$

بيان المعايرة : (الشكل – 1)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

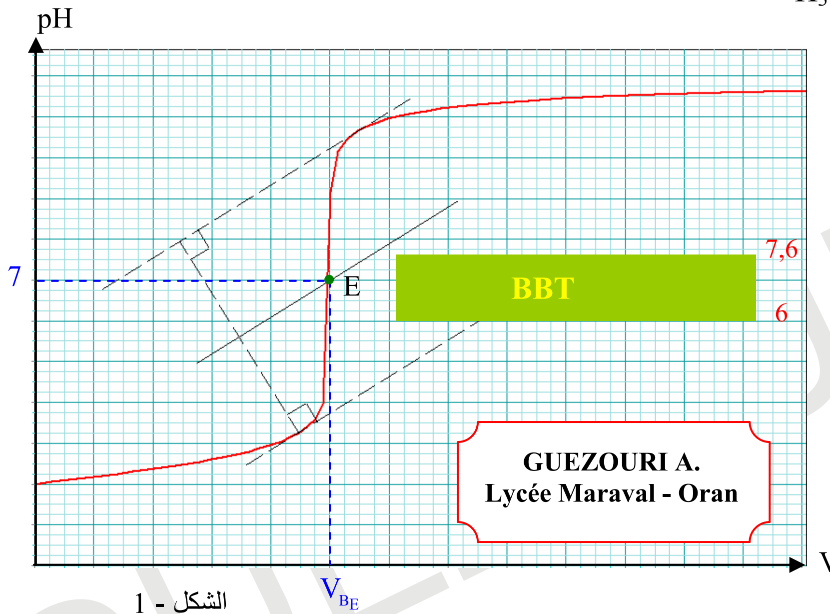
$[OH^-] = [H_3O^-] = 10^{-7}$ mol/L

$[Na^+] = \frac{C_B V_{B_E}}{V_A + V_{B_E}}$

$[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{B_E}}$

الكاشف الملوّن الأنسب للكشف عن التكافؤ هو

أزرق البروموتيمول (BBT) [6 – 7,6]



الشكل - 1

3 – 2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na^+, OH^-) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$

بيان المعايرة : (الشكل – 2)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل)

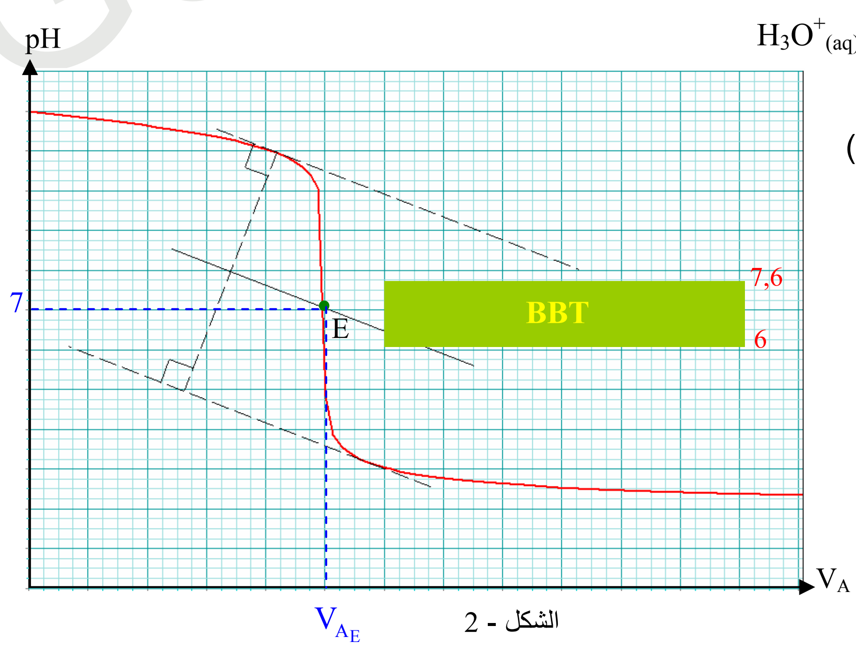
$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/L

$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{A_E}}$

$[Cl^-] = \frac{C_A V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}}$

الكاشف الملوّن الأنسب للكشف عن التكافؤ هو

أزرق البروموتيمول [6 – 7,6]

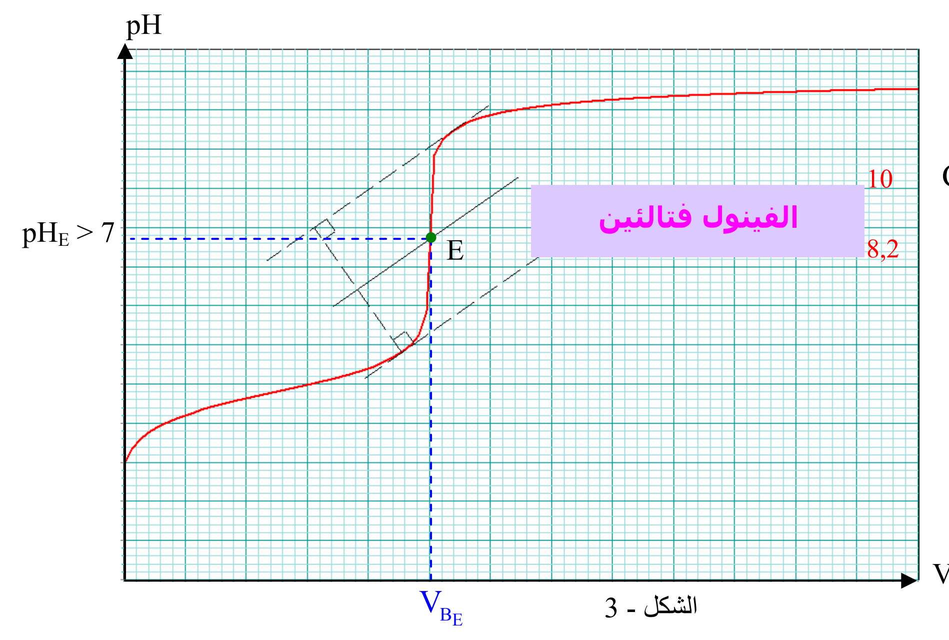


الشكل - 2

3 – 3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة CH_3COOH بواسطة (Na^+, OH^-)

معادلة التفاعل : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

بيان المعايرة : (الشكل – 3)



الشكل - 3

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

الأفراد الكيميائية هي :

CH_3COO^- ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+

CH_3COOH .

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E}$$

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} = 10^{pH_E - 14}$$

$$\left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{B_E}}{V_A + V_{B_E}}$$

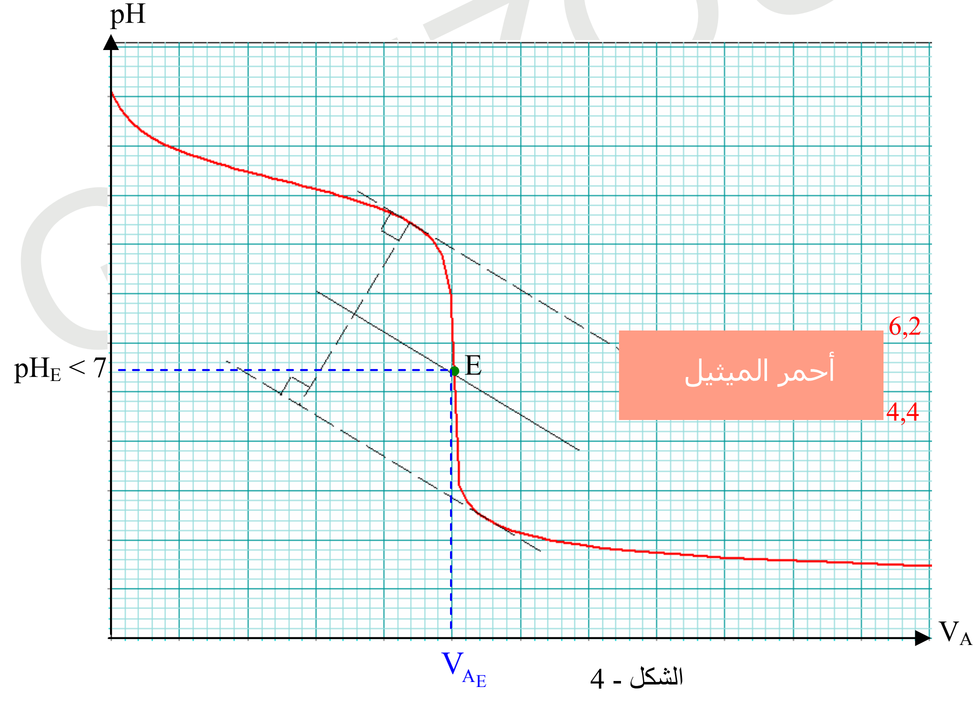
$[CH_3COO^-] = [Na^+]$.

$[CH_3COOH] = [OH^-]$

3 – 4 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي : مثلا معايرة NH_3 بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

معادلة التفاعل : $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

بيان المعايرة : (الشكل – 4)



الشكل - 4

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

الأفراد الكيميائية هي :

NH_4^+ ، Cl^- ، OH^- ، H_3O^+ ،

NH_3

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E}$$

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} = 10^{pH_E - 14}$$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}}$$

$[NH_4^+] = [Cl^-]$

$[NH_3] = [H_3O^+]$

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

1 - التفاعل حمض – أساس

في تفاعل حمض – أساس تتفاعل الثنائيتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 ، ونعبر عن التفاعل بالمعادلة التالية :

$$A_1 + B_2 = B_1 + A_2$$

حمض 1 + أساس 2 = أساس 1 + حمض 2

يمكن أن تكون إحدى الثنائيتين خاصة بالماء ، أي إما H_3O^+ / H_2O (الماء أساس) أو H_2O / OH^- (الماء حمض) .

ثابت توازن هذا التفاعل هو : $K = \frac{[A_2]\times[B_1]}{[A_1]\times[B_2]}$ ، لو ضربنا البسط والمقام في $[H_3O^+]$ نجد : $K = \frac{[A_2]\times[B_1]}{[A_1]\times[B_2]}\times\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$

$$K = \frac{[A_2]}{[B_2]\times[H_3O^+]}\times\frac{[H_3O^+]\times[B_1]}{[A_1]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

مثال : تفاعل NH_4^+ مع الماء

الثنائيتان هما : NH_4^+/ NH_3 و H_3O^+/ H_2O (لا ننسى أن NH_4^+ هو حمض ، إذن الماء يجب أن يكون أساسا)

المعادلة : $NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_{3\,(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$

حمض 1 + أساس 2 = أساس 1 + حمض 2

ثابت التوازن هو : $K = \frac{[H_3O^+]\times[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، ونعلم أن ثابت الحموضة للثنائية NH_4^+ / NH_3 هو $K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]\times[NH_3]}{[NH_4^+]}$

وبالتالي : $K = \frac{K_{A_1}}{1}$ ، وهو من الشكل : $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$ ، حيث $K_{A_2} = 1$ الذي يمثل ثابت حموضة الثنائية H_3O^+/ H_2O

متى نعتبر التفاعل بين الحمض والأساس تامّا ؟

لدينا ثابت التوازن $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$. نعتبر حالتين :

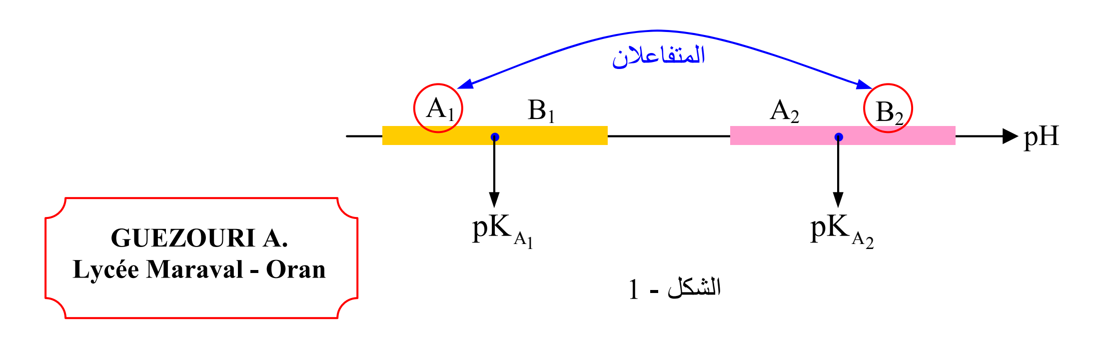
الحـالة الأولى : $K > 1$ ، أي $K_{A_1} > K_{A_2}$ ، وبالتالي $pK_{A_2} > pK_{A_1}$.

نمثل مجالات تغلّب الأفراد في الثنائيتين المتفاعلتين (مثلا A_1 / B_1 و A_2 / B_2) (الشكل – 1)

ما دام pK_{A_2} كبير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أقوى .

ما دام pK_{A_1} صغير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أقوى .

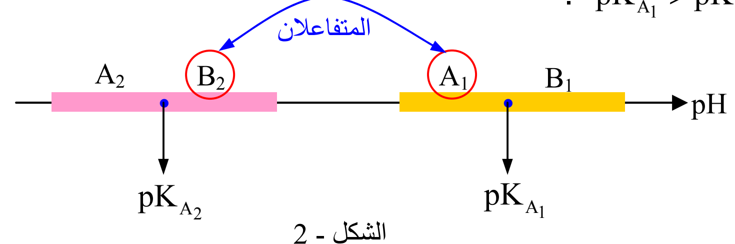
إذن نحن أمام تفاعل يتمّ بين أساس أقوى وحمض أقوى ، فهذا التفاعل مؤهّل لأن يكون تامّا .



الشكل - 1

الحـالة الثانية : $K < 1$ ، أي $K_{A_1} < K_{A_2}$ ، وبالتالي $pK_{A_1} > pK_{A_2}$.

نمثل مجالات تغلّب الأفراد .



2 - الشكل

ما دام pK_{A_2} صغير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أضعف .

ما دام pK_{A_1} كبير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أضعف .

إذن نحن أمام تفاعل يتمّ بين أساس أضعف وحمض أضعف ، فهذا التفاعل مؤهّل أن لا يحدث . (تداخّل مجالي التغلب)

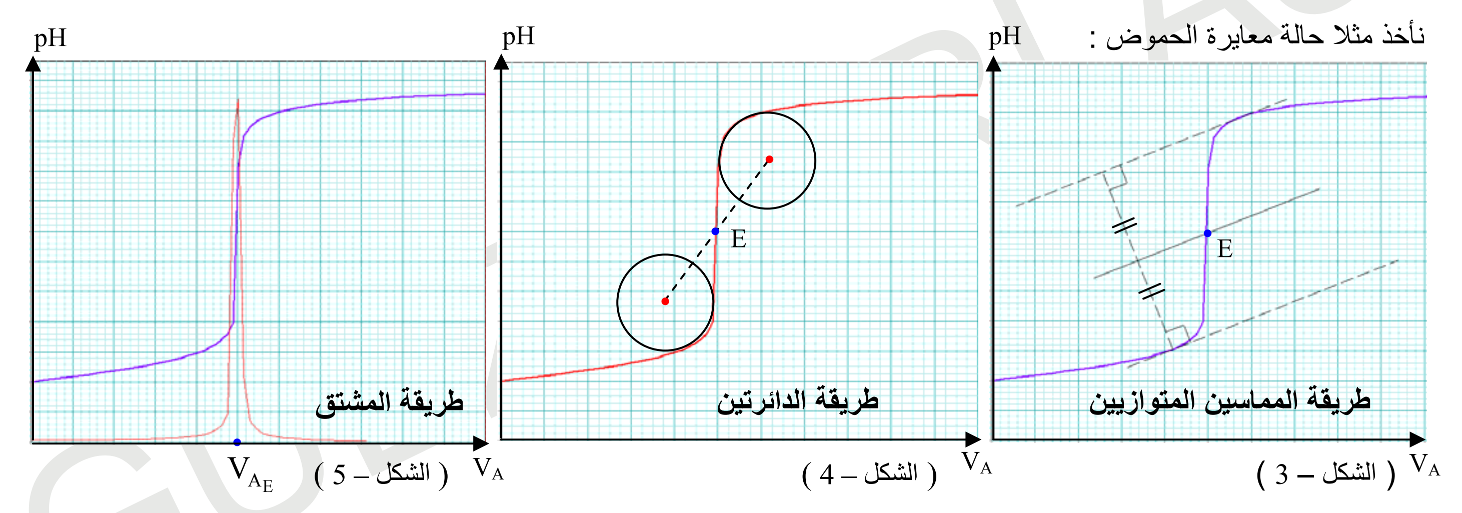
يحدث التفاعل بين فردين كلما كان هذان الفردان
بعيدين عن بعضهما على محور مجالات التغلب
التجربة تبيّن أنه إذا كان $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$
يكون التفاعل تاما

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

2 - المعايرة حمض – أساس

2 – 1 - تعيين نقطة التكافؤ : نعيّن نقطة التكافؤ بثلاث طرق ، وذلك سواء كانت المعايرة بحمض أو بأساس .

نأخذ مثلا حالة معايرة الحموض :



(3 – الشكل) (4 – الشكل) (5 – الشكل)

طريقة المماسين : أينما رسمنا المماسين ، المهم في نقطتين على جانبي نقطة انعطاف البيان ، والتي لا نعرفها بدقة مسبقا .
نجد دائما المستقيم T يمر بنقطة التكافؤ . الشكل – 6 هو صورة للشكل – 3 ، بحيث
رسمنا المماسين في نقطتين مختلفتين عن النقطتين اللتين رسمنا فيهما المماسين في الشكل -3 ،
ومع ذلك نجد نفس النقطة E .

6 - الشكل

طريقة الدائرتين :

نرسم دائرتين تمسان القوسين الذين يشكلهما البيان على جانبي نقطة الإنعطاف ، ثم نصل بواسطة
خط بين مركزيهما ، فنجده يمرّ بنقطة التكافؤ (الشكل – 4)

طريقة المشتق :

رياضيا لما نرسم بيان دالة ، وتكون هذه الدالة تحتوي على نقطة انعطاف ، أي النقطة التي نجد فاصلتها بعدْم المشتق الثاني ، ثم نرسم بيان مشتق هذه الدالة ، نجد أن بيان المشتق يمر بنهاية حديّة لها نفس فاصلة نقطة انعطاف الدالة .

بالنسبة لنا الدالة هي $pH = f(V)$ ونقطة الإنعطاف هي نقطة التكافؤ (E) ومشتق الدالة هو $g(V) = \frac{dpH}{dV}$. (الشكل – 5)

ملاحظة : هذه الطريقة تحدد فقط فاصلة نقطة التكافؤ ، أي الحجم المضاف من الحمض أو الأساس عند التكافؤ .

ملاحظة : لا نطلب منك رسم بيان g (V) ، بل يُعطى لك مرسوما مع منحنى المعايرة ، وأنت تستغلّه لتعيين حجم التكافؤ .

2 – 2 - المعايرة :

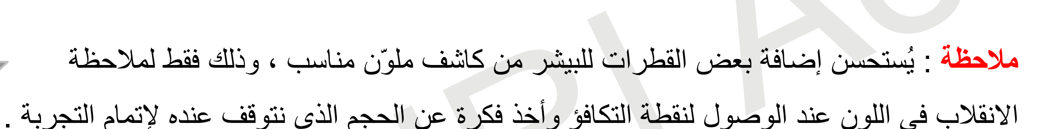
الهدف منها ليس فقط تحديد التركيز المولي للمحلول الذي نعايره ، لأن هذا يمكن القيام به مباشرة بقياس pH المحلول بواسطة مقياس pH بدون إجراء المعايرة .

الهدف الآخر هو متابعة مراحل المعايرة وتراكيز كل الأفراد الكيميائية في مختلف المراحل .

نضع حجما مقاسا من المحلول المراد معايرته في البيشر ، ثم نملأ السحاحة بالمحلول الذي نعاير به .

نغمُر مسْلاط مقياس الـ pH في البيشر (يجب معايرة المقياس قبل وضعه في البيشر ، ومعايرته هي جعل المقياس يشير إل حوالي القيمة 7 في الماء المقطر) . الشكل – 7

نشرع في إضافة المحلول من السحاحة ، وبعد كل إضافة (حوالي 1 mL) نقرأ قيمة pH المزيج ونسجّل النتائج في جدول ، ثم نمثّل بيانيا $pH = f(V)$ ، حيث V هو الحجم المضاف من المحلول الموجود في السحّاحة .



ملاحظة : يُستحسن إضافة بعض القطرات للبيشر من كاشف ملوّن مناسب ، وذلك فقط لملاحظة الانقلاب في اللون عند الوصول لنقطة التكافؤ وأخذ فكرة عن الحجم الذي نتوقف عنده لإتمام التجربة .

سحاحة
0
مقياس pH
2.6
بيشر
مخلاط مغناطيسي

الشكل - 7

ملاحظة : يجب إجراء تجربة شاهدة للمعايرة بدون السحاحة ، أي إضافة حجم كيفي للبيشر بعد إضافة الكاشف الملوّن ، وذلك فقط لأخذ فكرة عن الحجم الذي يلزمنا لهذه المعايرة ، أي الحجم الذي نضيفه من السحاحة ، لأن أحيانا يُلزمنا الأمر لأن نركّز أكثر المحلول الذي نعاير به .

2 – 2 – 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

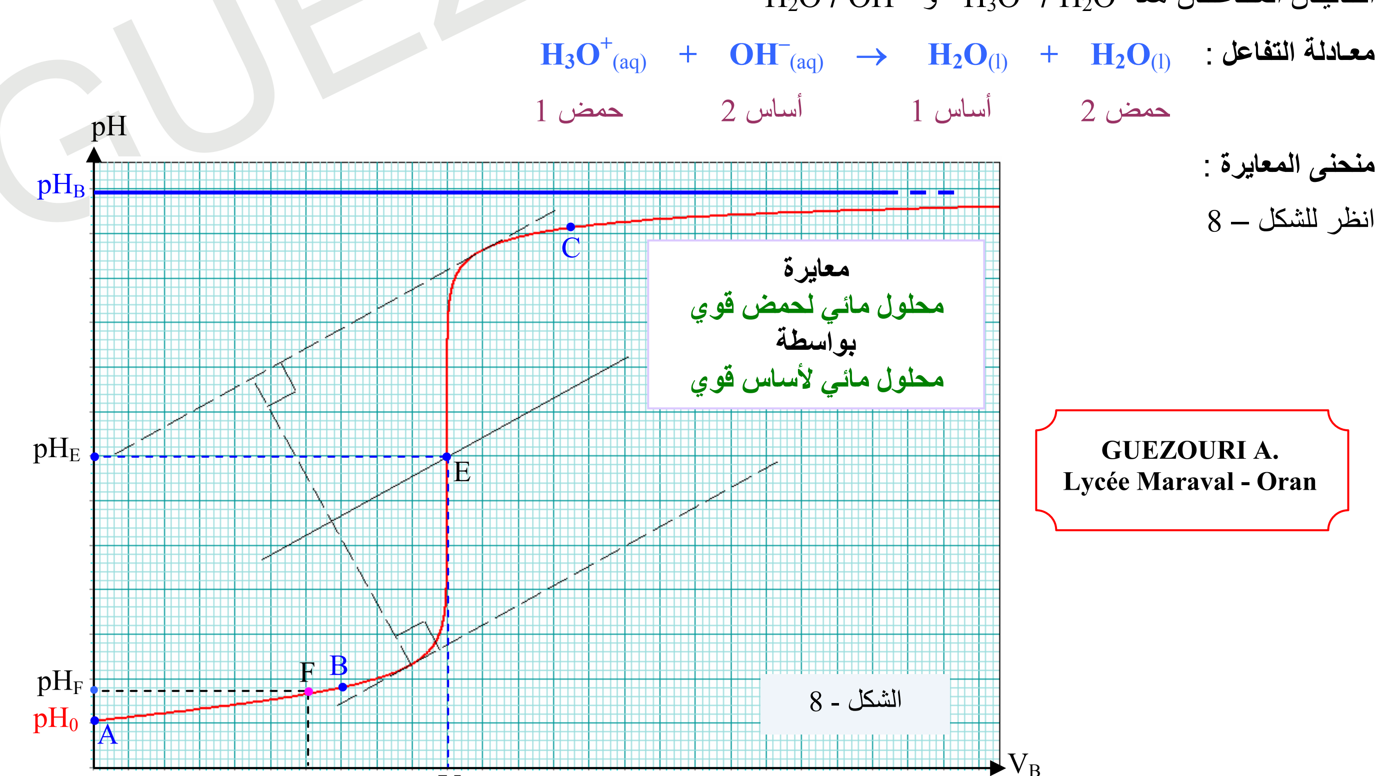
الثنائيتان المتفاعلتان هما H_3O^+ / H_2O و H_2O / OH^-

معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)}$

حمض 1 — أساس 2 — أساس 1 — حمض 2

منحنى المعايرة :

انظر للشكل – 8



الشكل - 8

مناقشة البيان :

القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، بواسطة هذه القيمة نحسب التركيز المولي للحمض

$pH = -Log\, C_A$ ، ومنه $C_A = 10^{-pH}$

الجزء AB : في هذا الجزء نلاحظ أن التناسب بين pH وحجم الأساس المضاف هو تناسب خطي تقريبا ، أي أن هذا الجزء عبارة تقريبا عن مستقيم ، والسبب هو أن الحمض متشرد كليا في البيشر ، أي أن التفاعل في هذا الجزء هو الحادث بين شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\, H_2O_{(l)}$ ، أي أن التفاعل يجري على نفس الوتيرة .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH = 7$ (أي التعديل) .

نقطة التكافؤ هي النقطة الموافقة لاستهلاك كل كمية مادة الحمض .

بعد النقطة C : لو رسمنا خطا مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الأساسي . السبب هو أنه عند إضافة حجم كبير نسبيا من السحاحة ، فإن حجم الحمض يصبح مهملا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : H_3O^+ ، OH^- ، Cl^- ، Na^+

- في نقطة قبل نقطة التكافؤ : مثلا في النقطة F

$$\left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{B_F}}{V_A + V_{B_F}} \quad ، \quad \left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{B_F}} \quad ، \quad \left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} \quad ، \quad \left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_F}$$

- عند نقطة التكافؤ : يكون $pH = 7$ ، وبالتالي : $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/L

نحسب $[Cl^-]$ و $[Na^+]$ بنفس الطريقة لكن باستعمال الحجم V_{B_E} عوَض الحجم V_{B_F} .

2 – 2 – 2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na^+, OH^-) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

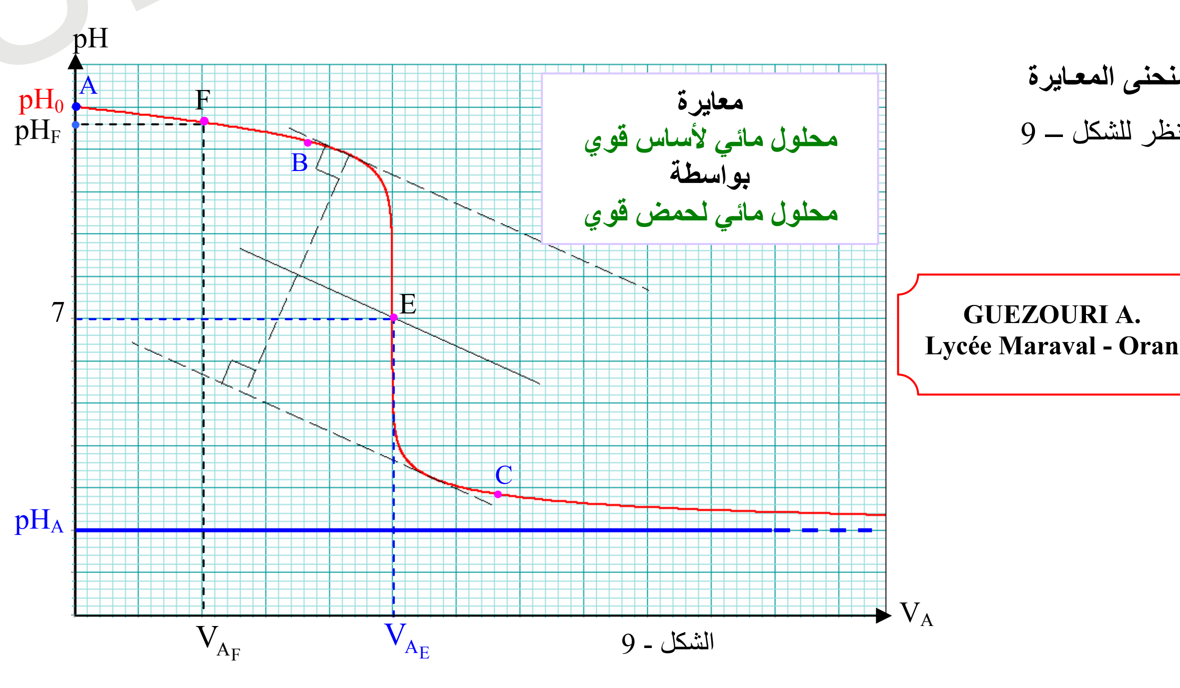
الثنائيتان المتفاعلتان هما H_3O^+ / H_2O و H_2O / OH^-

معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)}$

حمض 1   أساس 2   أساس 1   حمض 2

منحنى المعايرة

انظر للشكل – 9



الشكل - 9

مناقشة البيان :

القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، يمكن بواسطة هذه القيمة حساب التركيز المولي للحمض $pH = 14 + Log\ C_B$ ، ومنه $C_B = 10^{pH-14}$

الجزء AB : في هذا الجزء نلاحظ أن التناسب بين pH وحجم الحمض المضاف هو تناسب خطي تقريبا ، أي أن هذا الجزء عبارة تقريبا عن مستقيم ، والسبب هو أن الأساس متشرد كليا في البيشر ، أي أن التفاعل في هذا الجزء هو الحادث بين شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$ ، أي أن التفاعل يجري على نفس الوتيرة .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH = 7$ (أي التعديل) .

نقطة التكافؤ هي النقطة الموافقة لاستهلاك كل كمية مادة الأساس .

بعد النقطة C : لو رسمنا خطا مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الحمضي . السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبا من السحاحة ، فإن حجم الأساس يصبح مهملا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : H_3O^+ ، OH^- ، Cl^- ، Na^+

- في نقطة قبل نقطة التكافؤ : مثلا في النقطة F

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_F} \quad , \quad \left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} \quad , \quad \left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_{A_F}}{V_B + V_{A_F}} \quad , \quad \left[Na^+\right] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{A_F}}$$

- عند نقطة التكافؤ : يكون $pH = 7$ ، وبالتالي : $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}\ mol/L$

نحسب $[Cl^-]$ و $[Na^+]$ بنفس الطريقة السابقة لكن باستعمال الحجم V_{A_E} عوَض الحجم V_{A_F} .

2 – 2 – 3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة (CH_3COOH) بـواسطة (Na^+, OH^-)

الثنائيتان أساس حمض المتفاعلتان هما CH_3COOH / CH_3COO^- و H_2O / OH^-

معادلة التفاعل : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

حمض 1 أساس 2 أساس 1 حمض 2

منحنى المعايرة

انظر للشكل - 10

pH
pH_B
pH_E
pK_A
pH_0
A B C D E F
V_B
$\frac{1}{2} V_{BE}$
V_{BE}

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

الشكل - 10

مناقشة البيان :

القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، بواسطة هذه القيمة **لا** يمكن حساب التركيز المولي للحمض بالعلاقة $pH = -\log C_A$ ، لأن الحمض ضعيف .

الجزء AB : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا لـ pH ، و سببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الأساسي لا يمكن أن نتجاهل تماما تشرد الحمض ، معناه توجد كمية ولو أنها ضئيلة من شوارد H_3O^+ ، إذن في هذا الجزء يحدث التفاعل بين شوارد H_3O^+ و OH^- ، وهنا نلاحظ نقطة الإنعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى أي التكافؤ بين H_3O^+ و OH^- ، وكأننا بصدد معايرة حمض قوي بأساس قوي في هذه المرحلة .

ملاحظة مهمة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان المحلول الحمضي ممدّدا ، إذن لا نحكم دائما على ضعف الحمض الذي نعايره بواسطة هذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان مثل بيان معايرة حمض قوي .

الجزء BD : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الحمض وشوارد الهيدروكسيد ، أي التفاعل :

$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ ، أي أن التفاعل يجري على نفس الوتيرة .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH > 7$.

سبب كون $pH > 7$:

كلما اقتربنا من نقطة التكافؤ تزداد الشوارد CH_3COO^- ، فيظهر جليّا تفاعلها مع الماء لأن هذه الشاردة عبارة عن أساس ضعيف

معادلة تفاعلها مع الماء : $CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

تكاثر الشوارد OH^- في المزيج بجوار نقطة التكافؤ يجعل من هذا الأخير مزيجا ذا طبيعة أساسية .

عند نقطة التكافؤ يكون المزيج أساسيا
أي $pH > 7$

عند النقطة C : نقطة نصف التكافؤ ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الحمض قد استهلكت من طرف الأساس .

عند هذه النقطة يُمكن تحديد pK_A الثنائية CH_3COOH / CH_3COO^- ، وذلك من علاقة أندرسون :

$pK_A = pH - \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ ، حيث أن في هذه النقطة يكون $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$ ، وبالتالي :

$\log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0$ ، ومنه $pH = pK_A$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون
$pH = pK_A$

بعد النقطة F : لو رسمنا خطّا مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الأساسي .

السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبيا من السحاحة ، فإن حجم الحمض يصبح مهملا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : H_3O^+ ، OH^- ، Na^+ ، CH_3COO^- ، CH_3COOH

- **في نقطة نصف التكافؤ** : نرمز بـ V' لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ .

$[H_3O^+] = 10^{-pK_A}$ ، $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$ ، $[Na^+] = \frac{C_B V'}{V_A + V'}$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$

عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Na^+]$ ، فنجد $[CH_3COO^-] = [Na^+]$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

- عند نقطة التكافؤ :

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E} \quad ، \quad \left[OH^-\right] = 10^{pH_E - 14} \quad ، \quad \left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{B_E}}{V_A + V_{B_E}}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$ (1)

عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Na^+]$ ، فنجد $[CH_3COO^-] = [Na^+]$

حسب قانون انحفاظ مادة الحمض في المحلول : $\left[CH_3COOH\right] = \dfrac{C_A V_A}{V_A + V_{B_E}} - \left[CH_3COO^-\right]$ (2)

نستخرج $[CH_3COO^-]$ من العلاقة (1) مع اهمال $[H_3O^+]$: $[CH_3COO^-] = [Na^+] - [OH^-]$ (3)

نعوّض عبارة $[CH_3COO^-]$ من العلاقة (3) في العلاقة (2) ، مع العلم أن $\dfrac{C_A V_A}{V_A + V_{B_E}} = \dfrac{C_B V_{B_E}}{V_A + V_{B_E}} = \left[Na^+\right]$ (التكافؤ)

وبالتالي نجد : $[CH_3COOH] = [Na^+] - ([Na^+] - [OH^-]) = [OH^-]$

ملاحظة : بنفس الطريقة يمكن أن نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في أية نقطة من البيان .

2 – 2 – 4 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي : مثلا معايرة (NH_3) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

الثنائيتان أساس حمض المتفاعلتان هما NH_4^+ / NH_3 و H_3O^+ / H_2O

معادلة التفاعل : $H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH_4^+{}_{(aq)}$

حمض 1   أساس 2   أساس 1   حمض 2

منحنى المعايرة

انظر للشكل - 11

pH
pH_0
A
B
C
D
E
F
pK_A
pH_E
pH_A
V_A
$\frac{1}{2}V_{A_E}$
V_{A_E}

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

الشكل - 11

مناقشة البيان :

القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، بواسطة هذه القيمة **لا** يمكن حساب التركيز المولي للأساس بالعلاقة $pH = 14 + Log\,C_B$ ، لأن الأساس ضعيف .

الجزء AB : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا للـ pH ، و سببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الحمضي لا يمكن أن نتجاهل تماما تشرد الأساس ، معناه توجد كمية ولو أنها ضئيلة من شوارد OH^- ، إذن في هذا الجزء يحدث التفاعل بين شوارد H_3O^+ و OH^- ، وهنا نلاحظ نقطة الإنعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى بين H_3O^+ و OH^- ، وكأننا بصدد معايرة أساس قوي بحمض قوي في هذا الجزء .

ملاحظة مهمة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان المحلول الأساسي ممدّدا ، إذن لا نحكم دائما على ضعف الأساس الذي نعايره بواسطة هذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان مثل بيان معايرة أساس قوي .

الجزء BD : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الأساس وشوارد الهيدرونيوم ، أي التفاعل :

$NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ ، أي أن التفاعل يجري على نفس الوتيرة .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH < 7$.

سبب كون $pH < 7$:

كلما اقتربنا من نقطة التكافؤ تزداد الشوارد NH_4^+ ، فيظهر جليّا تفاعلها مع الماء لأن هذه الشاردة عبارة عن حمض ضعيف

معادلة تفاعلها مع المـاء : $NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

تكاثر الشوارد H_3O^+ في المزيج بجوار نقطة التكافؤ يجعل من هذا الأخير مزيجا ذا طبيعة حمضية .

عند نقطة التكافؤ يكون المزيج حمضيا
أي $pH < 7$

عند النقطة C : نقطة نصف التكافؤ ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الأساس قد استهلكت من طرف الحمض .

عند هذه النقطة يُمكن تحديد pK_A الثنائية NH_4^+ / NH_3 ، وذلك من علاقة أندرسون :

$pK_A = pH - Log\dfrac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، حيث أن في هذه النقطة يكون $[NH_4^+] = [NH_3]$ ، وبالتالي :

$Log\dfrac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$ ، ومنه $pH = pK_A$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون
$pH = pK_A$

بعد النقطة F : لو رسمنا خطّا مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الحمضي .

السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبيا من السحاحة ، فإن حجم الأساس يصبح مهملا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : H_3O^+ ، OH^- ، Cl^- ، NH_4^+ ، NH_3

- في نقطة نصف التكافؤ : نرمز بـ V' لحجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ

$$[H_3O^+] = 10^{-pK_A} \quad ، \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad ، \quad [Cl^-] = \frac{C_A V'}{V_B + V'}$$

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$

عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Cl^-]$ ، فنجد $[NH_4^+] = [Cl^-]$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[NH_4^+] = [NH_3]$

- عند نقطة التكافؤ :

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E} \quad ، \quad \left[OH^-\right] = 10^{pH_E - 14} \quad ، \quad \left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$ (1)

عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Cl^-]$ ، فنجد $[NH_4^+] = [Cl^-]$

حسب قانون انحفاظ مادة الأساس في المحلول : $\left[NH_3\right] = \dfrac{C_B\ V_B}{V_B + V_{A_E}} - \left[NH_4^+\right]$ (2)

نستخرج $[NH_4^+]$ من العلاقة (1) مع اهمال $[OH^-]$: $[NH_4^+] = [Cl^-] - [H_3O^+]$ (3)

نعوّض عبارة $[NH_4^+]$ من العلاقة (3) في العلاقة (2) ، مع العلم أن $\left[Cl^-\right] = \dfrac{C_B\ V_B}{V_B + V_{A_E}} = \dfrac{C_A\ V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}}$ (التكافؤ)

وبالتالي نجد : $[NH_3] = [Cl^-] - ([Cl^-] - [H_3O^+]) = [H_3O^+]$

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

ملاحظة : بنفس الطريقة يمكن أن نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في أية نقطة من البيان .

3 - النسبة النهائية للتقدم في تفاعل المعايرة :

نأخذ مثالا على ذلك وليكن تفاعل حمض ضعيف (CH_3COOH) مع أساس قوي (Na^+, OH^-)

نعاير حجما قدره $V_A = 10\ mL$ من حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_B = 0{,}1\ mol/L$

نأخذ نقطة كيفية (F) (الشكل – 12) من البيان قبل نقطة التكافؤ أو نقطة التكافؤ نفسها ونحسب نسبة التقدم عندها .

من البيان لدينا حجم الأساس عند نقطة التكافؤ $V_{B_E} = 10\ mL$. نحسب التركيز المولي للحمض :

$C_A = \dfrac{C_B V_{B_E}}{V_A} = \dfrac{0{,}1 \times 10}{10} = 0{,}1\ mol/L$ ، ومنه كمية مادة الحمض هي $n_A = C_A\ V_A = 0{,}1 \times 0{,}01 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ mol$

أما كمية مادة الأساس فهي $n_B = n\left(OH^-\right) = C_B V_{B_F} = 0{,}1 \times 6 \times 10^{-3} = 6{,}0 \times 10^{-4}\ mol$

ننشئ جدول تقدّم التفاعل :

	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
$t = 0$	10^{-3}	6×10^{-4}	0	بزيادة
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	$6 \times 10^{-4} - x$	x	بزيادة
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{éq}$	$6 \times 10^{-4} - x_{éq}$	$x_{éq}$	بزيادة

من جدول التقدم نستنتج أن المتفاعل المحد هو OH^- .

نحسب كمية مادة OH^- عند النقطة F . $\left[OH^-\right] = \dfrac{10^{-14}}{10^{-pH_F}} = 10^{5-14} = 10^{-9}\ mol/L$ ، وبالتالي :

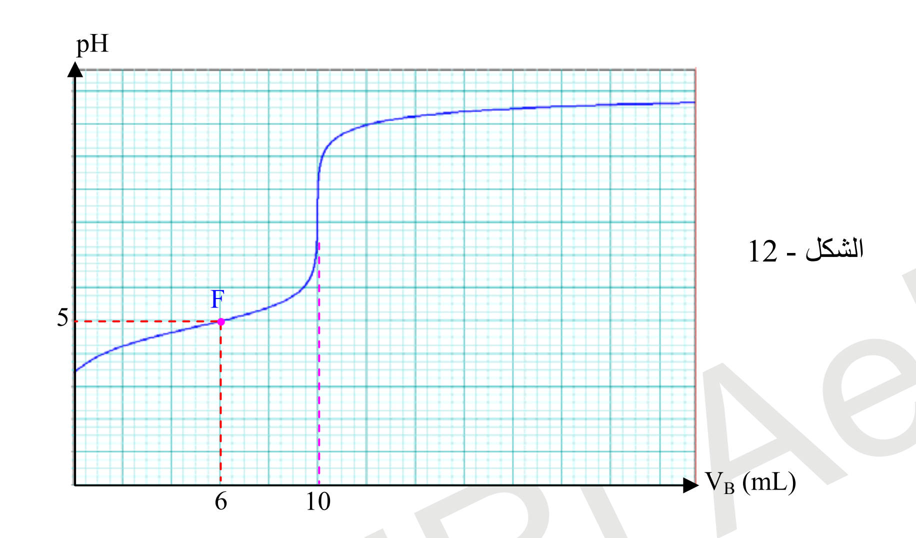
$n\,(OH^-) = [OH^-] \times (V_A + V_{BF}) = 10^{-9} \times 16 \times 10^{-3} = 1{,}6 \times 10^{-11}$ mol

هذا العدد من المولات هو نفسه الموجود على جدول التقدم ، أي $(6 \times 10^{-4} - x_{éq})$ ، وبالتالي نكتب :

$6 \times 10^{-4} - x_{éq} = 1{,}6 \times 10^{-11}$ ، ومنه $x_{éq} \approx 6 \times 10^{-4}$ mol

من جدول التقدم لدينا كذلك التقدم الأعظمي $x_{max} = 6 \times 10^{-4}$ mol ، وهي كمية مادة المتفاعل المحدّ .

وأخيرا نحسب نسبة التقدّم الأعظمي $\tau = \dfrac{x_{éq}}{x_{max}} = \dfrac{6\times10^{-4}}{6\times10^{-4}} = 1$

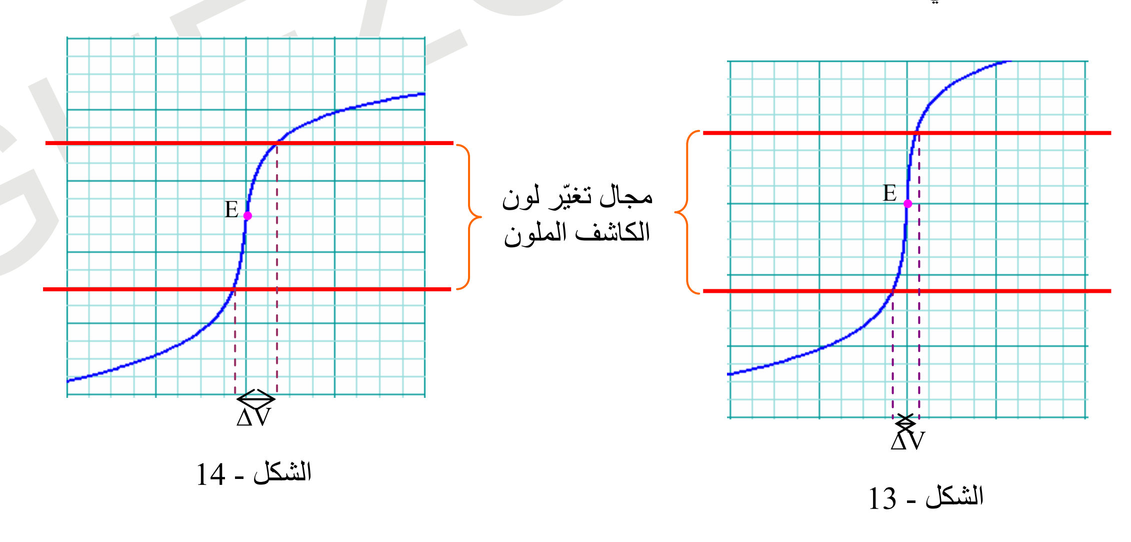


الشكل - 12

4 - استعمال الكواشف الملونة في المعايرة

إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملون تكون دقيقة كلما كان تغير الـ pH مفاجئا ، أي من أجل قطرة أو قطرتين مضافتين من السحاحة (الموافقة لحجم ΔV) يتغير الـ pH بقيمة كبيرة .

الدقة في الشكل – 13 أكبر مما في الشكل - 14



الشكل - 14

الشكل - 13

4 – 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي أو العكس :

نلاحظ في الشكل – 15 أنه بجوار نقطة التكافؤ من أجل قطرة أو قطرتين من المحلول الذي نعاير به يرتفع الـ pH فجأة من طبيعة حمضية إلى طبيعة أساسية ، من النقطة B' إلى C' (والعكس في حالة معايرة أساس قوي) . إذن من أجل هاتين المعايرتين يوجد عدة كواشف مناسبة ، منها : أحمر الميثيل ، أزرق البروموتيمول ، الفينول فتالئين ذات مجالات التغير على الترتيب :

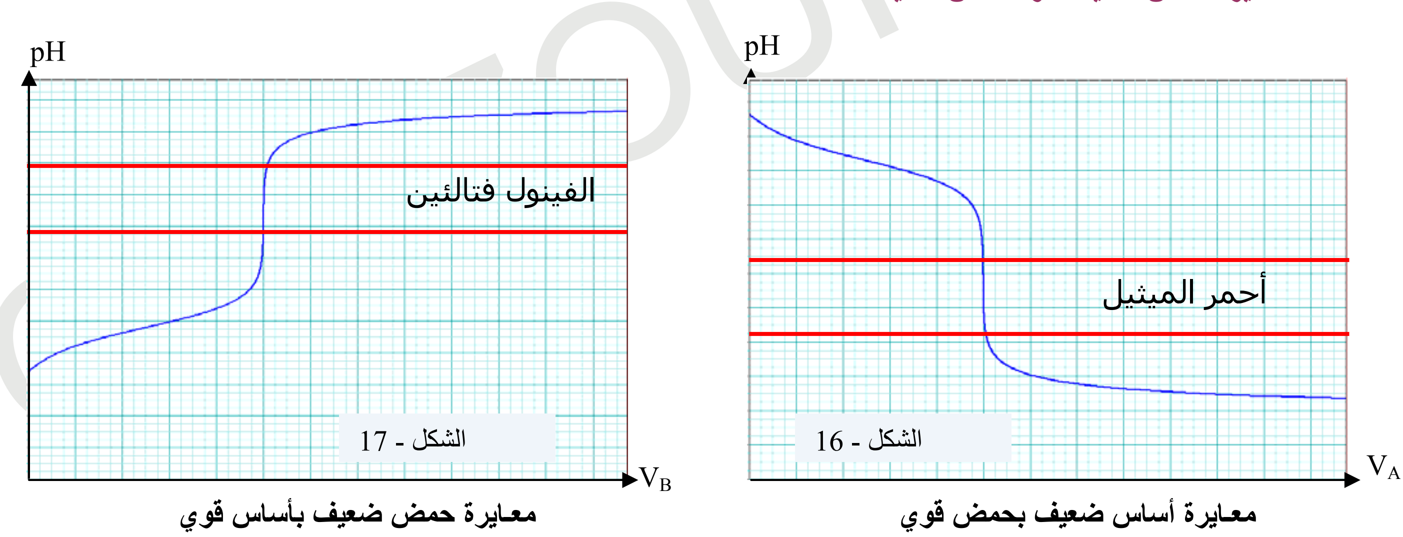
[4,2 – 6,2] ، [6 – 7,6] ، [8,2 – 10] .

لكن أحسن هذه الكواشف هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ و هو **أزرق البروموتيمول** .

pH
pH_2
C’
PP
E
7
BBT
RM
B’
pH_1
V_B
ΔV

الشكل - 15





معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran